(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開番号

特開平9-136916

(43)公開日 平成9年(1997)5月27日

| (51) Int.Cl. ⁶ | | 識別記号 | 庁内整理番号 | FI | | | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|------|--------|---------|-------|-----|--------|
| C08F | 16/06 | MKW | | C08F | 16/06 | MKW | |
| C 0 4 B | 26/04 | • | | C 0 4 B | 26/04 | В | |
| C08L | 29/04 | LGM | | C 0 8 L | 29/04 | LGM | |

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全 8 頁)

| (21)出願番号 | 特願平7-296619 | (71) 出願人 | 000001085 | |
|----------|------------------|----------|----------------|--------|
| | | ľ | 株式会社クラレ | |
| (22)出願日 | 平成7年(1995)11月15日 | | 岡山県倉敷市酒津1621番地 | |
| | | (72)発明者 | 楠藤 健 | |
| | | | 岡山県倉敷市酒津1621番地 | 株式会社クラ |
| | | | レ内 | |
| | | (72)発明者 | 藤原 直樹 | |
| | | | 岡山県倉敷市酒津1621番地 | 株式会社クラ |
| | | | レ内 | |
| | | (72)発明者 | 佐藤 寿昭 | |
| | | | 岡山県倉敷市酒津1621番地 | 株式会社クラ |
| | | | レ内 | |
| | | | | |
| | | | | |

(54) 【発明の名称】 セラミックス成形用パインダー

(57)【要約】

【解決手段】 下記の化1で示される構造単位 (A)を有するポリビニルアルコール系重合体からなるセラミックス成形用バインダー。

[化1]

(但し、 R^1 は水素またはメチル基を表し、 R^2 は炭素数1~20のヒドロキシアルキル基を表す。)

【効果】 本発明のセラミックス成形用パインダーは、 重合体自体が柔軟であるため、種々の成形方法を採用した場合であってもその効果が顕著である。特に、セラミックスのプレス成形においては、低プレス圧で高強度・ 高密度あるいは複雑な形状の成形体を得ることができる。また、シート成形においては、可塑剤少量添加あるいは無添加で柔軟なシート成形体を得ることができる。 また、得られた成形体は、高タフネスで焼結前の取扱性 あるいは加工性が良好である。

40

2

【特許請求の範囲】

(請求項1) 下記の化1で示される構造単位 (A) を有するポリビニルアルコール系重合体からなるセラミックス成形用バインダー。

(化1)

(但し、 R^{-1} は水素またはメチル基を表し、 R^{-2} は炭素数 $1\sim 2$ 0 のヒドロキシアルキル基を表す。)

【請求項2】 構造単位 (A) 中における R² が少なくともω位にヒドロキシル基を有するアルキル基である請求項1記載のセラミックス成形用バインダー。

【発明の詳細な説明】一

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、セラミックス成形 用バインダーに関する。

[0002]

【従来の技術】通常、セラミックスの製造に際しては、 セラミックス粉体とバインダーとを混合してグリーン成 形体を成形し、ついで加熱してパインダーを分解除去し た後、焼結する方法が行われている。セラミックスグリ ーン成形体の製造方法としては、プレス成形、泥漿鋳込 成形、シート成形、押出成形、射出成形等が行われてい る。従来、これらの成形方法の中で水を媒体とするプレ ス成形等の種々の成形方法においては、ポリピニルアル コール(以下PVAと略記)系重合体は、水溶性で、無 機粉体に対するバインダー力が優れており、得られるグ リーン成形体強度が高く、焼結前の加工性(切削性な ど)を含めて取扱性が容易なため、好んで用いられてい る。しかしながら、PVAは結晶性が大きく硬いため、 プレス成形ではプレス圧を高くしなければならないとい う問題があり、一方、シート成形では可塑剤を多量に必 要とし、そのマイグレーション及び湿度感受性が大きい ことが問題になっている。

【0003】また、セラミックス成形用バインダーとして、(メタ)アリル基を有するPVA系重合体(特公平6-6504号)などが知られているが、従来のセラミックス成形用バインダーは、依然として性能が不十分であった。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】本発明は水性で用いることが可能であり、かつ柔軟性の良好なセラミックス成形用パインダーを提供しようとするものである。

[0005]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、PVA系 重合体の有する無機粉体への優れたパインダー力を保持 しつつ、水性で使用可能であり、かつ柔軟なPVA系重 合体について鋭意検討した結果、下記の化2で示される 構造単位(A)を有するポリピニルアルコール系重合体 からなるセラミックス成形用パインダーを見出し、本発 明を完成させるに至った。

R '
|
- (C H 2 - C) |
C H 2

 $[0\ 0\ 0\ 7]$ (但し、 R^1 は水素またはメチル基を表し、 R^2 は炭素数 $1\sim 2\ 0$ のヒドロキシアルキル基を表20 す。)

[0008]

【発明の実施の形態】本発明のセラミックス成形用バイ ンダーに使用されるPVA系重合体は、分子内にビニル アルコール単位を有していることが必要である。また、 本発明に使用されるPVA系重合体は、上記の化2で表 される構造単位(A)を有していることが必要であり、 該構造単位(A)におけるR¹ は水素またはメチル基で あり、 R^2 は炭素数 $1 \sim 20$ のヒドロキシアルキル基で ある。 R² の炭素数は 1 ~ 2 0 であり、 1 ~ 1 5 が好ま しく、1~10がさらに好ましい。構造単位(A)にお けるR² は、少なくとも1個のヒドロキシ基 (水酸基) を有するアルキル基であり、複数のヒドロキシル基を有 していても良く、熱安定性や水溶性の点で、少なくとも ω位にヒドロキシル基を有するアルキル基が好ましい。 ヒドロキシアルキル基のアルキル基としては、その水素 原子が炭素数1~9の直鎖状または分岐状のアルキル基 もしくはヒドロキシアルキル基で置換されていてもよ い。構造単位(A)を有する単量体単位としては、ヒド ロキシル基含有オレフィン単位が挙げられる。ヒドロキ シル基含有オレフィン単位の中でもPVA系重合体の重 合度の制御の容易性などの点から、3-プテン-1-オ ール、3-メチルー3-プテン-1-オール、5-ヘキ セン-1-オール、7-オクテン-1-オール、11-ドデセンー1ーオール、5-ヘキセン-1,2-ジオー ル、7-オクテン-1,2,3-トリオール、7-オク テンー2, 2-ジ(ヒドロキシメチル)-1-オールな どに由来する単量体単位が好ましい。これらの単量体単 位のほかに、PVA系重合体の原料であるビニルエステ ル系重合体のけん化反応時に、ヒドロキシル基の生成が

50 可能なエステル基を含有する単量体単位であってもよ

当である。

40

【0009】本発明のセラミックス成形用バインダーに 用いるPVA系重合体における構造単位(A)の含有量 については特に制限はないが、その好適な含有量は、 0.01~50モル%が好ましく、0.1~30モル% がより好ましい。 構造単位 (A) の含有量が 0.01 モ ル%未満の場合には、本発明の目的である柔軟なPVA 系重合体が得られず、30モル%より大きい場合には、 PVA重合体の水溶性が低下し、50モル%より大きい 場合には、グリーン成形体強度が弱くなる。本発明のセ ラミックス成形用バインダーに用いるPVA系爪合体の けん化度については特に制限はなく、完全けん化物でも 部分けん化物でもよいが、重合体自身の柔軟性の点か ら、20~99モル%が好ましく、40~95モル%が より好ましく、50~90モル%が特に好ましい。本発 明のセラミックス成形用バインダーに用いるPVA系重 合体の粘度平均重合度(以下「重合度」と略記する) は、100~4000が好ましく、200~8000 がより好ましく、300~5000が特に好ましい。重 合度が100未満の場合には、得られるグリーン成形体 が脆くなるために好ましくなく、重合度が40000よ り大きい場合には、ビニルアルコール系重合体の工業的 な製造が難しい。

【0010】本発明のセラミックス成形用パインダーに 用いるPVA系重合体の製法としては、ビニルエステル とヒドロキシアルキル基含有オレフィンとを共脈合して 得られたビニルエステル系重合体を、アルコールあるい はジメチルスルホキシド溶液中でけん化する方法などの 公知の方法が挙げられる。ビニルエステルとしては、蟻 酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン 酸ピニルなどが挙げられるが、その中でも酢酸ピニルが 好ましい。

【0011】本発明のセラミックス成形用パインダーに 用いるPVA系重合体は、本発明の効果を損なわない範 囲で、共重合可能なエチレン性不飽和単量体を共重合し たものでもよい。エチレン性不飽和単量体としては、エ チレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテンなどのオ レフィン類;アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、 (無水) フタル酸、 (無水) マレイン酸、 (無水) イタ コン酸などの不飽和酸類あるいはその塩あるいは炭素数 1~18のモノまたはジアルキルエステル類:アクリル アミド、炭素数1~18のN-アルキルアクリルアミ ド、N, N-ジメチルアクリルアミド、2-アクリルア ミドプロパンスルホン酸あるいはその塩、アクリルアミ ドプロピルジメチルアミンあるいはその酸塩あるいはそ の4級塩などのアクリルアミド類;メタクリルアミド、 炭素数1~18のN-アルキルメタクリルアミド、N, N-ジメチルメタクリルアミド、2-メタクリルアミド プロパンスルホン酸あるいはその塩、メタクリルアミド プロピルジメチルアミンあるいはその酸塩あるいはその 50

4級塩などのメタクリルアミド類; N - ピニルピロリド ン, N-ピニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド などのN-ビニルアミド類;アクリロニトリル、メタク リロニトリルなどのシアン化ビニル類;炭素数 1 ~ 1 8 のアルキルピニルエーテル、ヒドロキシアルキルピニル エーテル、アルコキシアルキルビニルエーテルなどのビ ニルエーテル類;塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化 ビニル、フッ化ビニリデン、奥化ビニルなどのハロゲン 化ビニル類;トリメトキシビニルシランなどのビニルシ ラン類、酢酸アリル、塩化アリル、アリルアルコール、 ジメチルアリルアルコール、トリメチルー (3-アクリ ルアミド-3-ジメチルプロピル)-アンモニウムクロ リド、アクリルアミドー2-メチルプロパンスルホン酸 などが挙げられる。また、本発明のセラミックス成形用 バインダーに用いるPVA系重合体は、チオール酢酸、 メルカプトプロピオン酸などのチオール化合物の存在下 で、酢酸ビニルなどのビニルエステル系単量体を、ヒド ロキシアルキル基含有オレフィンと共重合し、それをけ ん化することによって得られる末端変性物でもよい。

有オレフィンとの共重合の方法としては、塊状重合法、 溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法などの公知の方法 が挙げられる。その中でも、無溶媒あるいはアルコール などの溶媒中で重合する塊状重合法や溶液重合法が通常 採用され、高重合度のものを得る場合には、乳化重合法 が採用される。溶液重合時に溶媒として使用されるアル コールとしては、メチルアルコール、エチルアルコー ル、プロピルアルコールなどの低級アルコールが挙げら れる。共重合に使用される開始剤としては、例えば、 α , α ' - γ ' ' ' - γ ' - γ ゾピス(2,4-ジメチルーパレロニトリル)、2, 2'-アゾピス(4-メトキシー2,4-ジメチルパレ ロニトリル)、過酸化ベンゾイル、n-プロピルパーオ キシカーボネートなどのアゾ系開始剤または過酸化物系 開始剤などの公知の開始剤が挙げられる。重合温度につ いては特に制限はないが、−30~150℃の範囲が適

【0012】ビニルエステルとヒドロキシアルキル基含・

【0013】ピニルエステルとヒドロキシアルキル基含 有オレフィンとの共重合体は公知の方法によってけん化 される。例えば、アルコール、場合によっては含水アル コールに溶解した状態でけん化される。けん化反応に使 用されるアルコールとしては、メチルアルコール、エチ ルアルコールなどの低級アルコールが挙げられ、メチル アルコールが特に好適に使用される。けん化反応に使用 されるアルコールには、40重量%以下であれば、アセ トン、酢酸メチルエステル、酢酸エチルエステル、ベン ゼン等の溶剤を含有していてもよい。けん化反応に用い られる触媒としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウ ムなどのアルカリ金属の水酸化物、ナトリウムメチラー トなどのアルカリ触媒、あるいは鉱酸などの酸触媒が用





いられる。けん化反応の温度については特に制限はないが、20~60℃の範囲が適当である。けん化反応の進行に伴って、ゲル状生成物が析出してくる場合には、その時点で生成物を粉砕し、洗浄後、乾燥することにより、本発明のセラミックス成形用パインダーに用いるPVA系重合体が得られる。

【0014】本発明は上記の化2で表される構造単位 (A) を有する P V A 系重合体をセラミックス成形用バ インダーとして用いることに特徴があるが、解膠剤、潤 滑剤などと併用しても良い。解膠剤としては通常用いら れているものが使用できる。例えば、無機解膠剤として は燐酸ソーダ、苛性ソーダ、クエン酸ソーダ等が挙げら れ、有機解膠剤としてはアミン類、ピリジン、ピペリジ ン、ポリアクリル酸の金属塩あるいはアンモニウム塩、 スチレンあるいはイソブテンと無水マレイン酸の共重合 物の金属塩あるいはアンモニウム塩、ポリオキシエチレ ンノニルフェノールエーテル等が挙げられる。一方、潤 滑剤としては通常用いられるもので、例えば、みつろ う、木ろう等の天然ワックス、パラフィンワックス、マ イクロクリスタリンワックス、低分子ポリエチレン及び 20 その誘導体等の合成ワックス、ステアリン酸、ラウリル **酸等の脂肪酸、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン** 酸カルシウム等の脂肪酸の金属塩、マレイン酸イミド、 ステアリン酸アミド等の脂肪酸アミド、ポリエチレング リコール等が挙げられ、これらが水性分散体になってい てもよい。

【0015】また、本発明に用いるPVA系重合体に他の有機パインダーまたは可塑剤を本発明の効果を損なわない範囲内で併用してもよい。有機パインダーとしては通常セラミックス成形に使用される水溶性高分子および、30疎水性高分子の水性エマルジョンが併用可能である。また、可塑剤としては通常用いられるものであれば良く、たとえば、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、マンニット、ソルビット等の多価アルコール類及びそれらの誘導体、フタル酸ジエチル等エステル類等が使用できる。

窒化物、ホウ化物、硫化物等が挙げられる。また、通常復酸化物と称される復集の金属元素を含む酸化物粉末の具体的なものを結晶構造から分類すると、ペロブスカイト型構造をとるものとしてNaNbO3、SrZrIO3、PbTiO3、BaZrO3、PbTiO3、BaZrO3、PbTiO3、BaZrO3、CnAl2O4、CoAl2O4、NiAlO2O4、MgFe2O4、等が挙げられ、イルメナイト型構造をとるものとしてはMgTiO3、MnTiO3、FeTiO3等が挙げられ、ガーネット型構造をとるものとしてはGdGa5O12、Y6Fe5O12等が挙げられる。

【0017】これらのセラミックス粉末のうち、酸化物粉末とりわけ電子材料、磁性材料、光学材料、高温材料等を製造するための金属酸化物粉末に対して特にの好き、高温で熱処理化物粉末に対して熱処理化物を使用される。また、シート成形後、高温で熱処理化体にはより、金属または非金属の酸化物または非酸合体をはなりうる前駆体にも本発明に用いるPVA系系合体を好適に使用することができる。上記前駆体としてなら、ためら加水分解して得られる水酸化物のゾル、水ガラス、水ら加水分解して得られる水酸化物のゾル、水ガラス、水ら、消酸、消酸、半酸、酢酸等の金属塩などが挙げられる。

【0018】本発明に用いるPVA系重合体は、セラミックス粉末100重量部に対し、固形分で0.2~20重量部、好ましくは1~15重量部の範囲で用いることができる。また、本発明に用いるPVA系重合体は通常水溶液として取り扱われるが、セラミックスの水性スラリーに粉末添加するような粉末として取り扱うこともできる。本発明に用いるPVA系重合体はプレス成形、泥漿鋳込成形、シート成形、押出成形等水を媒体とするセラミックスの種々の成形方法において好適に使用され

[0019]

【実施例】以下に本発明を実施例および比較例により詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限られるものではない。なお実施例および比較例において「部」および「%」は特に断りのない限り重量基準を意味する。
【0020】PVA系重合体中の側鎖のヒドロキシアルキル基、ビニルエステル単位、ビニルアルコール単位および他のコモノマー単位の含量は、270MHzの1H-NMRにより定量した。¹H-NMR測定時のPVA系重合体の溶媒は重水素化DMSOを用いた。PVA系重合体の重合度および水溶性は下記の方法で測定した。
【0021】(1)粘度平均重合度

ビニルアルコール系重合体の重合度(粘度平均重合度)は、けん化度が99.5モル%未満の場合には、けん化度99.5モル%以上になるまでけん化したPVA系重合体を無水酢酸およびピリジン中で再酢化したものにつ50 いて、アセトン中、30℃で測定した極限粘度 [ヵ]

(g/dl) から次式により求めた粘度平均重合度 (P) で表す。

 $P = ([\eta] \times 10^3 / 7.94)^{(1/0.62)}$

【0022】(2)水溶性

ビニルアルコール系重合体の水溶性は濃度 1 %の水溶液 を調製して、目視により評価した。その結果を下記の記 号で示す。

〇:ほとんど透明

△:分散状態

×:未溶解分がある

【0023】合成例1~9

酢酸ビニルと各種のヒドロキシーαーオレフィンとからなる共重合体を公知の方法により得た後、メタノール容 媒中で水酸化ナトリウムを触媒に用いてけん化を行い、

表1に示すヒドロキシアルキル基変性PVAを得た。

【0024】比較合成例1~4

酢酸ビニルからなる低合体を公知の方法により得た後、 メタノール溶媒中で水酸化ナトリウムを触媒に用いてけ ん化を行い、表 1 に示す P V A を得た。

[0025]

10 【表 1】

(**

Ö

| | | | PVAの構造 | | | | 大衛在 | 重合体No |
|--------|--------------------------|---------------------|----------------------------|----------------------|-----|---------------|-----|-------|
| | 酢酸 ビニル単位 (モル%) | ビニルアルコール単位 (モル%) | ヒドロキシアルキル基含有単量体単位 (モル%) | コモノマー単位 (モル光) | 重合度 | けん化度 (モル%) | | |
| 合成例1 | 10.2 | 79.6 | 5-ヘキセン-1-オール 10.2 | 0 | 295 | 88. 7 | 0~D | 1 A |
| , 2 | 11.3 | 82. 2 | 7-オクチン-1-オール 6.5 | 0 | 310 | 87.9 | 0~0 | 2 A |
| £ , | 12. 4 | 77.8 | MBO ²⁾ 9.8 | 0 | 280 | 86.3 | QO | 3 A |
| ~ 4 | 12.1 | 73.2 | OTOM) 14.7 | 0 | 265 | 8 5. 8 | 0 | 4.4 |
| " 5 | 13.9 | 69.6 | HDO ^Q 16. 5 | 0 | 260 | 83. 4 | 0 | 5 A |
| 9 " | 14.9 | 69.0 | 0DHMO ⁴⁾ 15.1 | 1A ^{c)} 1.0 | 255 | 82.3 | 0 | 6 A |
| 1 " | 9. 4 | 77.8 | 9ーデセン-1-オール 12.3 | SASP 0.5 | 250 | 89. 2 | 0 | T.A. |
| φ , | 22.9 | 60.7 | 7-オクテン-1-オール 15.4 | 1A ^{e)} 1.0 | 275 | 72.6 | 0 | 8 A |
| 6 " | 25.1 | 58.8 | 5ーヘキセン-1-オール 15.1 | 184 1.0 | 285 | 70.1 | 0 | 9 A |
| 比較合成例1 | 12.0 | 88.0 | 0 | 0 | 300 | 88.0 | 0 | 10A |
| , 2 | 31.0 | 69.0 | 0 - | 0 | 300 | 69.0 | ۵ | 11A |
| 8 | 39. 5 | 60, 5 | 0 | 0 | 300 | 60.5 | × | 12A |
| , 4 | 52.0 | 48.0 | 0 - | 0 | 300 | 48.0 | × | 1 3 A |
| 0 000 | 1 | , | | | | | | |

a) MBO:3ーメチル-3ープテン-1ーオールb) OTO:アーオクテン-1, 2, 3ートリオールc) HDO:5ーペキセン-1, 2ージオールd) ODHMO:アーオクテン-2, 2, ージ(ヒドロキシメチル)-1ーオールe) IA:イタコン酸() SAS:アリルスルホン酸ナトリウム

【0026】 実施例 1

アルミナ (純度 9 9 . 5 %) 1 0 0 部、水 5 0 部、ポリアクリル酸アンモニウム解酵剤 0 . 2 部をボールミルに入れ、9 0 分間分散した後、パインダーとして 爪合体 1 A の水溶液を固形分で 2 部添加し均一に混合した。このスラリーから顆粒 (粒径 1 0 0 ± 2 0 μ) を 調製し、 幅 2 0 nm、長さ 1 0 nmの 直方体を 金型で加

圧(1. $2 ton/cm^2$) して成形した。評価結果を表 2 に示す。

【0027】 実施例 2~9

実施例1のパインダーの代わりに重合体2A~9Aを用いる以外は実施例1と同様にして成形物を得た。評価結果を表2に示す。

【0028】比較例1~5

実施例1のバインダーの代わりに重合体10A~13A あるいはポリ酢酸ビニルエマルジョンを用いる以外は実 施例1と同様にして成形物を得た。評価結果を表2に示す。

【0029】成形物の評価方法を下記に示す。

(1) 成形体強度(タフネス)

(4)

(集集

成形体強度は三点曲げ試験にて行い、成形物が折れるのに必要なエネルギー(タフネス)をS・Sカーブの面積から求め、比較例1の値を1.0とした時の相対値で求*

* めた。

【0030】(2)加工性

加工性はドリルによる孔開けを行いその難易度を評価し +

T= .

○:加工が容易△:加工が困難

×:加工が非常に困難

[0031]

【表 2 】

| | 重合体No, | 成形体強度(タフネス) | 加工性 |
|------------|-------------------|-------------|-----|
| 実施例1 | 1 A | 5. 7 | 0 |
| • 2 | 2 A | 5. 0 | 0 |
| , 3 | 3 A | 5. 5 | 0 |
| - 4 | 4 A | 6. 0 | 0 |
| , 5 | 5 A | 6. 9 | 0 |
| • 6 | 6 A | 6. 8 | 0 |
| , 7 | 7 A | 5. 8 | 0 |
| * 8 | 8 A | 6. 5 | 0 |
| , 9 | 9 A | 6. 7 | 0 |
| 比較例1 | 1 0 A | 1. 0 | Δ |
| . 2 | 1 1 A | 1. 0 | Δ |
| * 3 | 1 2 A | 0. 5 | × |
| . 4 | 1 3 A | 0. 4 | × |
| , 5 | ポリ酢酸ビニル エマルジョン | 0. 3 | × |

[0032] 実施例10

微粒タイプの高純度アルミナ(平均粒径 0 . 6 μ, A 1 2 0 3 含量 9 9 . 9 %) 1 0 0 部、脱イオン処理水 2 5 40 部、解膠剤(第一工業製薬製、サラモ C D − 1 4) 0 . 7 5 部をボールミルに入れ、 2 4 時間分散した後、バインダーとして、重合体 1 A の 2 5 % 水溶液 4 0 部(固形分1 0 部)を添加し、十分混練して水性スリップを得た。 真空脱泡装置でスリップ内の気泡を除去し均質なスリップとした。所定の関隙を持ったブレードボリエステルシート上にシート引きして熱風乾燥温度 8 5 ℃、 5 分次いで 1 2 0 ℃、 5 分で乾燥し、厚み 4 0 0 μのグリーンシートを製造した。水性スリップは流動性が良く、 4 6 4 た グリーンシートは可能性、 弾力性に 次 4 0 0 μ の 5 50

あって取扱い易く、クラックのない平滑な装面を有して いた。評価結果を表3に示す。

0 【0033】実施例11~18

実施例10のバインダーの代わりに重合体2A~9Aを用いる以外は実施例10と同様にしてグリーンシートを 得た。評価結果を表3に示す。

【0034】比較例6~9

実施例10のパインダーの代わりに重合体10A~13 Aを用いる以外は実施例8と同様にしてグリーンシート を得た。評価結果を扱3に示す。

【0035】 グリーンシートの評価方法を下記に示す。(1) グリーンシートの柔軟性

得られたグリーンシートは可焼性、弾力性に常み強靭で 50 5 μm Φ の棒に巻いた時割れないかどうかにて判断した。

◎:非常に優れている

〇:良好

△: 幾分不良

×:不良

【0036】(2)乾燥時のクラックの評価

実施例10の成形・乾燥条件で、グリーンシートに発生

するクラック量と比較して判定した。

〇:クラックの発生なし

△:クラックが少し発生する

×:クラックが多量に発生する

[0037]

【表3】

| | 重合体No. | グリーンシート の柔軟性 | 乾燥時の クラック |
|-------------|--------|-----------------|--------------|
| 実施例10. | 1 A | 0 | o |
| • 11 | 2 A | 0 | 0 |
| * 12 | 3 A | 0 | 0 |
| , 13 | 4 A | 0 | ٥ |
| 14 | 5 A | 0 | 0 |
| * 15 | 6 A | . 0 | 0 |
| r 16 | 7 A | 0 | 0 |
| a 17 | 8 A | • | 0 |
| <i>s</i> 18 | 9 A | 0 | 0 |
| 比較例 6 | 1 0 A | × | × |
| a 7 | 114 | Δ~× | Δ |
| , 8 | 1 2 A | Δ | Δ |
| , 9 | 1 3 A | Δ | Δ |

[0038]

【発明の効果】本発明の P V A 系重合体は、重合体自体が柔軟であるため、種々の成形方法を採用した場合であってもその効果が剝落である。特に、セラミックスのプレス成形においては、低プレス圧で高強度・高密をあるいは複雑な形状の成形体を得ることができる。また、シート成形においては、可塑剤少量添加あるいは無添加で柔軟なシート成形体を得ることができる。また、得られた成形体は、高タフネスで焼結前の取扱性あるいは加工

10 性が良好である。

20

30

